

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540350

研究課題名（和文） 複色中性子回折による希土類四極子秩序と原子振動の關係の解明

研究課題名（英文） Investigations of couplings between rare earth quadrupolar orderings and lattice vibrations by dichromatic neutron diffraction

## 研究代表者

大山 研司 (OHYAMA KENJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60241569

## 研究成果の概要（和文）：

本計画の目的は、希土類四極子秩序系での原子・磁気モーメントの熱振動変化から、格子と四極子秩序の關係を理解する事である。そのため、二つの波長を用いた複色中性子回折法を提案した。本基盤Cの支援により、高分解能測定とwide-Q測定を1台で実現する環境整備を完了した。震災による原子炉停止のため本実験はできなかったが、停止前のテスト実験により性能を確認した。さらにこの高度化により、偏極中性子実験、中性子ホログラフィー実験も実現可能となった。

## 研究成果の概要（英文）：

The main purpose of this project was to clarify couplings between lattice and quadrupole and magnetic orderings in rare earth antiferroquadrupolar ordering compounds through observations of thermal vibrations of nucleus and magnetic moments. For the observations, we proposed dichromatic neutron using two different wave lengths. We succeeded in upgrading a neutron powder diffractometer by this project. High resolution diffraction experiments with lower wave length, and wide-Q diffraction experiments with high wave length have been feasible on one diffractometer. Though the main experiments could not be performed because of the earthquake, feasibility of the wide-Q experiments with dichromatic beams has been confirmed. Moreover, by the upgrades, neutron holography experiments, and polarised neutron experiments are realised on the powder diffractometer.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 物性 II

キーワード：強相関係 多極子秩序

### 1. 研究開始当初の背景

希土類化合物で4f 電子の電気四極子モーメントが秩序化すると、磁性に大きな影響を与える。たとえば、代表者とその共同研究者が発見した比較的高い転移点をもつ四極子秩序正方晶化合物 $\text{DyB}_2\text{C}_2$ 、 $\text{HoB}_2\text{C}_2$ では、反強四極子(AFQ)秩序下の磁気秩序状態では、磁気モーメントが互いに90度になる構造をとる場合がある。これは交換相互作用だけではありえない配列で、希土類の重要な特徴である強いスピン・軌道(LS)結合によって磁気モーメントが四極子モーメントに束縛されているために起きている。したがって、希土類磁性全体像の理解には四極子相互作用の解明が不可欠であり、磁気相互作用だけでは不十分であることが現在の共通認識である。4f電子は強いLS結合を通して、磁性と格子が結びついているのであり、互いに強い影響を及ぼすことは間違いない。四極子自由度の影響も格子と磁性の両面に表れるはずであり、双方からの研究が重要と我々は考えた。しかし $\text{DyB}_2\text{C}_2$ では、四極子転移点は高いもの、その中性子吸収断面積の大きさから、格子ダイナミクスの観測が困難で、格子と磁性の関係は明確にできなかった。そこで、格子と磁性の関係を探る別な視点の研究を模索し本研究を着想した。

### 2. 研究の目的

希土類ではLS結合を介した磁性と格子の結合が重要であり、特に異方的電荷分布をとる四極子秩序では、格子の影響が強いはずである。実際、多くのAFQ秩序系で特異な弾性異常が観測される。従って格子の寄与の理解が四極子秩序解明の鍵となろう。しかし $\text{DyB}_2\text{C}_2$ では中性子によるダイナミクス測定は困難だし、また多くの物質でダイナミクス測定にたえる大型単結晶を作成するのは容易ではない。このような研究上の障害を克服する一つの視点として、粉末試料での詳細な構造解析により、原子の異方的温度因子を介して原子の運動に着目することで、四極子秩序での格子の役割を解明できるのではないかと考えた。ダイナミクス測定に比べ間接的ではあるけれど、四極子自由度の異常は何らかの形で表れるはずで、簡便に短時間でそれを検証できるはずである。本研究ではそのような実験を高精度で実現するため、単色中性子ではなく、複色中性子(Dichromatic beam)を用いた中性子粉末回折装置を提案し、その実現を目指した。

### 3. 研究の方法

複色回折実験を実現するには、高輝度の大型モノクロメータを開発し、かつその配置に最新の注意を払うことで、わずかな条件の変化で1.82Åと1.1Åに二つの波長を取り出すことができる。このため、複色実験用単結晶を東北大学で作成し、それを東北大学が日本原子力研究開発機構三号炉(茨城県東海村)に設置した中性子粉末回折装置HERMESに導入する。このためHERMES自身にも大規模な改造を加える。この改造HERMESを用いて、1.8Åでの高分解能実験、1.1ÅでのWide-Q実験を行う。前者は磁気構造の精密決定に、後者は原子変異パラメータの精密決定に有効である。また、複色化は高輝度化にもつながるため、強度不足を解消し、様々な新たな試みが可能となる。

### 4. 研究成果

本基盤Cおよび他の競争的資金の支援により、東北大学金属材料研究所が日本原子力研究開発機構のJRR3(茨城県東海村)に設置した中性子粉末回折装置HERMESのモノクロメータの面積の二倍化、および、それに対応するための遮蔽体の改造を行った。その結果、強度の二倍化と二波長の取り出しに成功した。

(図1)

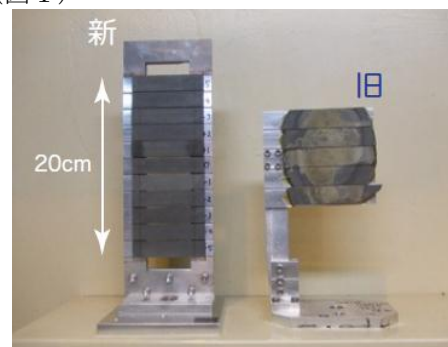


図1 本研究で導入した新結晶Dichomator (Ge 単結晶)

順調に準備が進んできたが、平成23年度に予定していた本実験は、震災にともなう原子炉長期停止により行うことができなかった。しかし震災前に装置整備をおおよそ完了し、標準試料Siでのテスト実験を行うことができた。また四極子秩序化合物 $\text{DyB}_2\text{C}_2$ と同じ系列に属し、かつ多段の磁気転移をしめる $\text{ErB}_2\text{C}_2$ を参考試料として用いて基礎データ測定も行うことができた。図2は改造HERMESで測定したSiでの複色実験パターンで、1.1Åの回折パターン(a)は広いQ範囲でのデータを、1.82Åの

回折パターン(b)では、比較的低いQ領域で高い分解能でのデータを得ることができる事が確認できた。図2の赤実線は、両者を同時にRietveld解析をした結果で、よい一致を示す。ここから(b)の測定だけの測定よりはるかに高い精度で異方的温度因子を決定することができた。一方、磁性体の場合は(b)のデータから磁気構造、磁気モーメントの大きさを精度よく決定できることから、マイクロな磁氣的性質と平均的格子揺らぎの両方を一台の装置で測定できることになる。原子炉停止により本実験は行うことができず、また中性子の実験環境の特殊性から、本研究を他装置へ切り替えることはできなかったが、震災以前のこの一連のテスト結果により複色回折実験の有効性が確認できたので、その結果をふまえてHERMESのモノクロメーター周りの構造の改良を行い、原子炉停止中に装置の高度化を進め、原子炉再開後直ちに当初予定の複色回折実験での本実験を開始できる環境を整えた。さらに、この改造で実験の自由度が高まり、偏極中性子実験、中性子ホログラフィー実験も実現可能となった。これらの成果は中性子専門の国際会議PNCMIなどで発表した。平成25年度中の原子炉再開を期待しているところである。

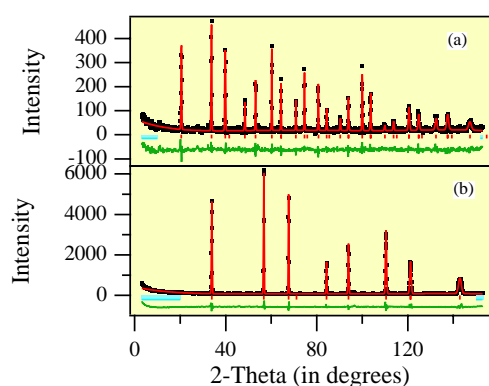


図2 改造HERMESで測定したシリコン粉末の複色回折データ。(a)が波長1.11Å,(b)が波長1.82Åのデータ。赤線は両者を同時解析したFitting結果である。(b)では大きいQが測定できないが、その分(a)がカバーし、両者の高精度領域を用いた解析が可能となる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Development of a non-adiabatic two-coil spin flipper for a polarised thermal neutron diffractometer with a  $^3\text{He}$  spin filter

K. Ohoyama, K. Tsutsumi, T. Ino, H. Hiraka, Y. Yamaguchi, H. Kira, T. Oku, Y. Sakaguchi, Y. Arimoto, W. Zhang, H. Kimura, K. Iwasa, M. Takeda, J. Suzuki, K. Yamada, K. Kakurai, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 680(2012), 75-81. (DOI: 10.1016/j.nima.2012.04.018)

2. Modified cross-correlation for efficient white-beam inelastic neutron scattering spectroscopy  
K. Tomiyasu, M. Matsuura, H. Kimura, K. Iwasa, K. Ohoyama, T. Yokoo, S. Ioth, E. Kudoh, T. Sato, M. Fujita, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 677 (2012) 89-93 (DOI:10.1016/j.nima.2012.03.001)

3. 新しい局所構造解析技術としての原子分解能中性子線ホログラフィー  
林好一、大山研司、表面科学 33 (2012) 290-295 (DOI なし)

4. Magnetic and Neutron Diffraction Study on Melilite-Type Oxides  $\text{Sr}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$  (M = Mn, Co)  
T. Endo, Y. Doi, Y. Hinatsu, and K. Ohoyama Inorg. Chem. 51 (2012) 3572-3578 (DOI: 10.1021/ic202386h)

5. High Field Neutron Diffraction Studies On Metamagnetic Transition Of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$   
K. Ohoyama, S. Lee, S. Yoshii, Y. Narumi, T. Morioka, H. Nojiri, G. S. Jeon, S-W Cheong, and J-G Park  
J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 125001(1)-(2). (DOI: 10.1143/JPSJ.80.125001)

6. Importance of Neutron Scattering for Materials Science: Expectations on Magnetic Holography  
K. Ohoyama, K. Hayashi, H. Hiraka  
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 9 (2011) 422-425. (http://dx.doi.org/10.1380/ejsnt.2011.422)

7. Hot pressing of Ge crystals toward a reflection-plane-selective neutron monochromator  
Y. Miyake, H. Hiraka, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, K. Yamada, J. Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 112006(1)-(4). (doi:10.1088/1742-6596/200/11/112006)

8. Universal Magnetic Structure of the Half-Magnetization Phase in Cr-Based Spinel  
M. Matsuda, K. Ohoyama, S. Yoshii, H. Nojiri, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. J. A. Rikken, L.-P. Regnault, S.-H. Lee, H. Ueda, and Y. Ueda, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 047201(1)-(4). (10.1103/PhysRevLett.104.047201)

9. Antiferromagnetic Alignment of Magnetic Dipolar Moments Observed by Neutron Powder Diffraction in Rare-Earth Palladium Bronze  $\text{PrPd}_3\text{S}_4$

E. Matsuoka, D. Usui, Y. Sasaki, Watahiki, K. Iwasa, H. Shida, K. Ohoyama, H. Onodera. J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 64708(1)-(4). (DOI: 10.1143/JPSJ.79.064708)

10. Multimode hydriding/dehydriding reactions of  $\text{CaPd}$

K. Ikeda, N. Okuda, K. Ohoyama, H.W. Li, H.T. Takeshita, T. Otomo, S. Orimo Chem. Commun., 46 (2010) 8380-8382 (DOI: 10.1039/C0CC02626C)

11. Neutron Diffraction Study on the Multiple Magnetization Plateaus in  $\text{TbB}_4$  under Pulsed High Magnetic Field

S. Yoshii, K. Ohoyama, K. Kurosawa, H. Nojiri, M. Matsuda, P. Frings, F. Duc, B. Vignolle, G. L. Rikken, L.-P. Regnault, S. Michimura, and F. Iga Phys. Rev. Lett. **103**, (2009) 077203(1)-(4). (DOI:10.1103/PhysRevLett.103.077203)

[学会発表] (計 17 件)

1. 反強磁性体 ( $\text{Mn, Fe}$ )  $_3\text{Si}$  における単結晶育成とその試料評価

奈良壯, 崔純彰, 平賀晴弘, 大山研司, 山口泰男, 堀金和正, 山田和芳  
日本物理学会 第 67 回年次大会  
(2012 年 3 月 24 日~27 日 関西学院大学)

2. Polarised Neutron Diffraction System with a Transportable  $^3\text{He}$  Spin Filter on a Powder Diffractometer

K. Ohoyama, K. Tsutsumi, T. Ino, H. Hiraka, Y. Yamaguchi, H. Kira, T. Oku, Y. Sakaguchie, W. Zhang, H. Kimura, M. Takeda, J. Suzuki, K. Yamada, K. Kakurai

PNCMI 2012; Polarized Neutrons for Condensed Matter Investigations 2012 (2012 年 7 月 2 日~5 日、パリ、フランス)

3. J-PARC 偏極分光器 POLANO 計画および HERMES での SEOP 偏極回折実験

大山研司  
ISSP ワークショップ 定常中性子源三軸分光器の役割と偏極中性子散乱(2012 年 07 月 23 日~24 日、柏市)

4. Neutron Holography Measurement as a Novel Probe of Local Structures of Spins and Light Atoms

K. Ohoyama, K. Hayashi, T. Oku, T. Shinohara international workshop "3D atomic imaging at nano-scale active sites in materials" (2012 年 8 月 6 日~8 日、柏市)

5. 立方晶  $\text{NdPd}_3\text{S}_4$  の多極子物性 III

綿引正倫, 松岡英一, 中村慎太郎, 野島勉, 大山研司, 岩佐和晃, 青木晴善, 谷垣勝己, 小野寺秀也  
日本物理学会第 66 回年次大会(2012 年 09 月 18 日~22 日 新潟大学 (予稿))

6. 中性子回折による単結晶  $\text{YbPd}$  の磁気構造解析

杉島正樹, 光田暁弘, 和田裕文, 大山研司  
日本物理学会 第 66 回年次大会(2012 年 09 月 18 日~22 日 新潟大学 (予稿))

7.  $\text{TmAu}_2$  における強四極子秩序相の自発歪み  
小坂昌史, 志田裕, 今成亜弥, 片野進, 大山研司, 小野寺秀也

日本物理学会 2010 年秋季大会(2010 年 9 月 23 日~26 日 大阪府立大)

8. AKANE と HERMES における装置改修計画と現状

平賀晴弘, 大山研司, 山口泰男, 山田和芳  
日本物理学会 2010 年秋季大会(2010 年 9 月 23 日~26 日 大阪府立大)

9. 東北大装置での偏極実験装置開発と応用実験の現状

大山研司, 堤健之, 平賀晴弘, 猪野隆, 吉良弘, 坂口佳史, 奥隆之, 有本靖, 武田全康, 鈴木淳市, 堀金和正, 岩佐和晃, F. Wu, 窪田崇秀, 水上成美, 宮崎照宣, 山田和芳, 加倉井和久  
日本物理学会 2010 年秋季大会(2010 年 9 月 23 日~26 日 大阪府立大)

10. 偏極中性子を用いた鉄系合金の磁気散漫散乱の観測

堤健之, 大山研司, 平賀晴弘, 山口泰男, 猪野隆, 吉良弘, 坂口佳史, 奥隆之, 有本靖 B, 武田全康, 鈴木淳市, 岩佐和晃, 加倉井和久, 山田和芳  
日本物理学会 2010 年秋季大会 (2010 年 9 月 23 日~26 日 大阪府立大)

11. Shastry-Sutherland 格子系  $\text{TmB}_4$  における新奇な磁気秩序相

道村真司, 伊賀文俊, 松村武, 大山研司, 山本昭二, 道上勇一, 綿貫徹, 高島敏郎  
日本物理学会 第 65 回年次大会 (2010 年 3

月 20 日～23 日 岡山大学)

12. 中性子散乱用 Ge モノクロメータ結晶の高度化 III

平賀晴弘, 三宅悠子 A, 山口泰男, 大山研司, 鬼柳亮嗣, 木村宏之, 野田幸男, 山田和芳 C  
日本物理学会 第 65 回年次大会 (2010 年 3 月 20 日～23 日 岡山大学)

13.  $^3\text{He}$  スピンフィルター法を用いた偏極中性子散乱装置の開発

大山研司, 平賀晴弘, 堤健之, 猪野隆, 奥隆之, 吉良弘, 坂口佳史, 有本靖, 武田全康, 鈴木淳市, 山田和芳, 加倉井和久  
日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月 25 日～28 日 熊本大学)

14. 価数揺動物質 YbPd の長周期磁気構造

杉島正樹, 光田暁弘, 和田裕文, 大山研司  
日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月 25 日～28 日 熊本大学)

15. Shastry-Sutherland 格子系  $\text{TmB}_4$  における長周期磁気構造の競合

道村真司, 松村武, 大山研司, 伊賀文俊, 高島敏郎  
日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月 25 日～28 日 熊本大学)

16. 立方晶  $\text{TbPd}_3\text{S}_4$  の多極子物性

松岡英一, 綿引正倫, 大山研司, 松村武, 谷垣勝己, 小野寺秀也  
日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月 25 日～28 日 熊本大学)

17. 中性子散乱用 Ge モノクロメータ結晶の高度化 II

三宅悠子, 平賀晴弘, 山口泰男, 大山研司, 山田和芳  
日本物理学会 2009 年秋季大会 (2009 年 9 月 25 日～28 日 熊本大学)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大山 研司 (OHYAMA KENJI)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 60241569

(2) 研究分担者

平賀 晴弘 (HIRAKA HARUHIRO)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 90323097

(3) 連携研究者

松岡 英一 (MATSUOKA EIICHI)  
神戸大学・理学部・准教授  
研究者番号: 20400228